

## VALORISATION DE MACHINES FRIGORIFIQUES A ADSORPTION SUR ZEOLITHES

M. BEN CHANAA

*Laboratoire de Chimie Physique, Université Caddi Ayyad, Faculté des Sciences de Marrakech, B.P. S15 (Maroc)*

M. LALLEMANT, M.H. SIMONOT-GRANGE et la participation technique de P. PETERLE

*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides C.N.R.S. U.A. 23, Université de Bourgogne, Faculté des Sciences Mirande, B.P. 138, 21004 Dijon Cedex (France)*

(Reçu le 27 juillet 1990)

### ABSTRACT

The regeneration stage using intermittent thermodynamical cycles based on zeolite adsorption (zeolite 13X–H<sub>2</sub>O) has been studied. This point is of particular interest for understanding of systems of energy storage and cooling. This paper examines the use of microwave energy sources for analysing the regeneration problem. The method proposed allows a considerable decrease in the regeneration time without an increase of the temperature of the material. The energy yields are high and the adsorption–desorption time cycles are short if the microwave field is well tuned. This last is a function of time and of the filling coefficient. The results obtained using microwave irradiation are compared with the classical method.

### RESUME

Dans le cadre de l'étude du stockage de l'énergie (production de chaleur ou de froid) utilisant des cycles thermodynamiques intermittents à adsorption sur zéolithe, le problème de la régénération de l'adsorbant est envisagé par apport d'énergie microonde. Le principal intérêt de l'utilisation des microondes est l'apport d'énergie au sein même du matériau, ce qui a pour conséquence de diminuer considérablement le temps de régénération sans en accroître la température. Les rendements énergétiques sont élevés et la durée des cycles adsorption–désorption est courte à condition de moduler convenablement l'apport d'énergie en fonction du taux de remplissage et du temps. Le système étudié est le système zéolithe 13X–eau et les résultats sont comparés avec ceux obtenus à partir d'une énergie thermique classique.

## INTRODUCTION

Les propriétés énergétiques remarquables des microondes ont déjà fait l'objet de plusieurs applications industrielles [1-7], en particulier dans le domaine du séchage des matériaux poreux [8-10]. L'utilisation des machines thermiques à adsorption se heurte actuellement aux problèmes de la durée de régénération de l'adsorbant (étape non-productive dans le cyclage stockage-pompage) et de la température élevée que nécessite cette étape. Une surchauffe de l'ensemble matériau-appareillage qui conduit à une perte considérable d'énergie et de temps doit en effet être évitée. Seul l'adsorbant a besoin d'être chauffé. L'utilisation d'une énergie microonde apparaît comme une solution au problème. Cette énergie, par son action sélective sur les adsorbats polaires par un mécanisme de relaxation diélectrique, n'entraîne pas une élévation simultanée et préjudiciable de température du matériau et/ou de l'enceinte.

La machine frigorifique à adsorption étudiée, utilise le couple zéolithe 13X-eau [11]. Dans une étude précédente [12,13], ont été présentés les résultats relatifs à la désorption de cette zéolithe sous pression de vapeur d'eau et température contrôlées à l'aide d'un montage associant la microthermogravimétrie à un guide microonde. Cette installation a permis de dégager les caractéristiques essentielles de l'interaction champ-matière au cours d'une opération de désorption. L'étude réalisée sur quelques milligrammes de zéolithe anhydre ( $z = 56,8$  mg), montre qu'il n'apparaît pas de manière manifeste de mécanisme d'interaction spécifique du champ et que les résultats s'expliquent plutôt par un apport d'énergie thermique. Un séchage rapide du matériau peut être envisagé par application contrôlée d'un champ microonde afin d'éviter tout échauffement excessif de la zéolithe.

Pour passer au stade de l'application pratique, il est nécessaire de travailler avec une plus grande masse de zéolithe et une cavité microonde adaptée spécialement au problème d'une régénération économique et rapide. Le résultat d'une telle étude est présenté ci-après: elle montre que les conclusions précédentes peuvent être étendues au traitement de quantités importantes d'adsorbant.

## MISE AU POINT D'UNE MAQUETTE DE LABORATOIRE

Une maquette de laboratoire a été réalisée (Fig. 1), pour travailler avec une masse de zéolithe anhydre de 500-1300 g. La zéolithe utilisée est de type 13X, en bâtonnet de 3,6 mm de diamètre possédant 21% de liant argileux (Linde). Cette maquette comprend trois parties.

Le circuit microonde (Fig. 1a): il comprend un générateur microonde de puissance incidente maximale 1200 W, fonctionnant à 2450 MHz, qui alimente un guide d'onde type RG 112 U. L'autre extrémité du guide est

fermée par un piston d'accord. L'énergie microonde est transférée à une cavité microonde par l'intermédiaire de deux antennes rayonnantes [14].

L'adsorbeur (Fig. 1b et c): c'est un tube à double paroi, réalisé en pyrex de telle sorte que la zéolithe soit placée à l'intérieur du tube central portant des fentes multiples pour permettre la désorption et l'adsorption de la vapeur d'eau, l'espace situé entre les doubles parois servant de condenseur. Au sein de la zéolithe sont placés des thermocouples (Thermocoax  $\varnothing$  25/100) pour la mesure de la température.

Le tube laboratoire qui sert alternativement d'évaporateur et de condenseur (Fig. 1a et b): il est constitué d'un tube en pyrex gradué, permettant de mesurer en continu le volume d'eau adsorbée ou désorbée par la zéolithe au cours des étapes d'adsorption ou de régénération.

Les études expérimentales effectuées avec cette maquette sont de deux sortes: une étude de l'adsorption sous débit de vapeur d'eau variable, sous

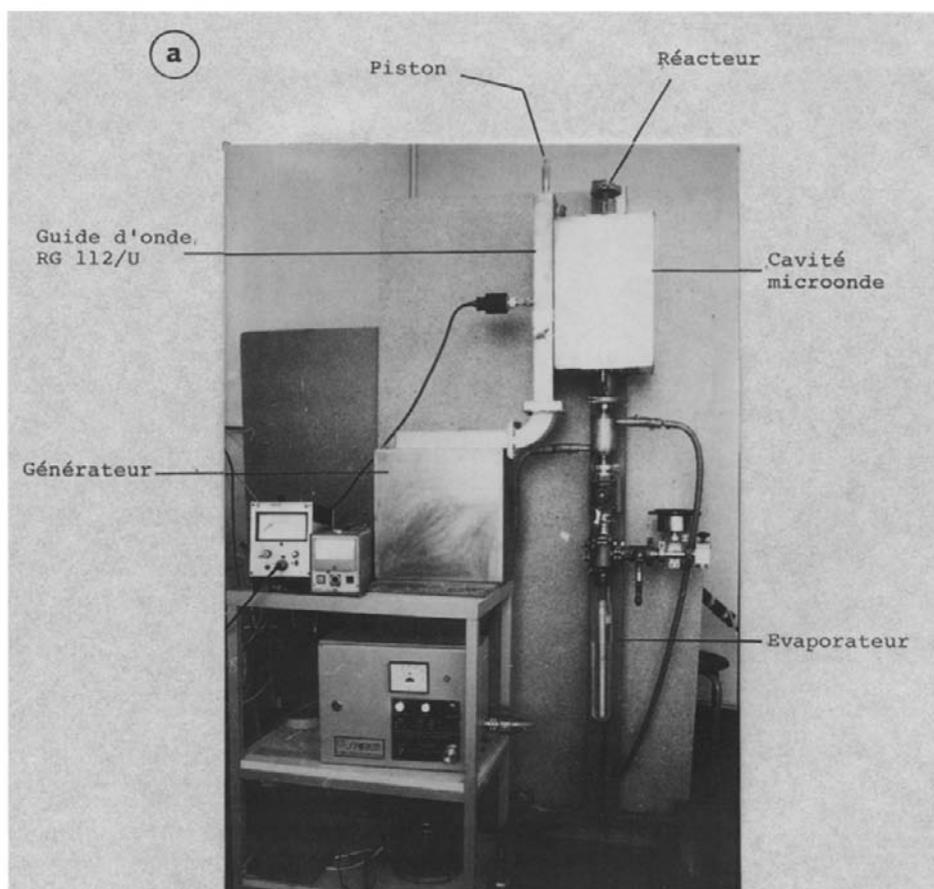


Fig. 1. Maquette expérimentale: (a) vue générale de l'ensemble circuit microonde-machine thermique à adsorption; (b) et (c) vues de l'absorbeur et du réacteur.

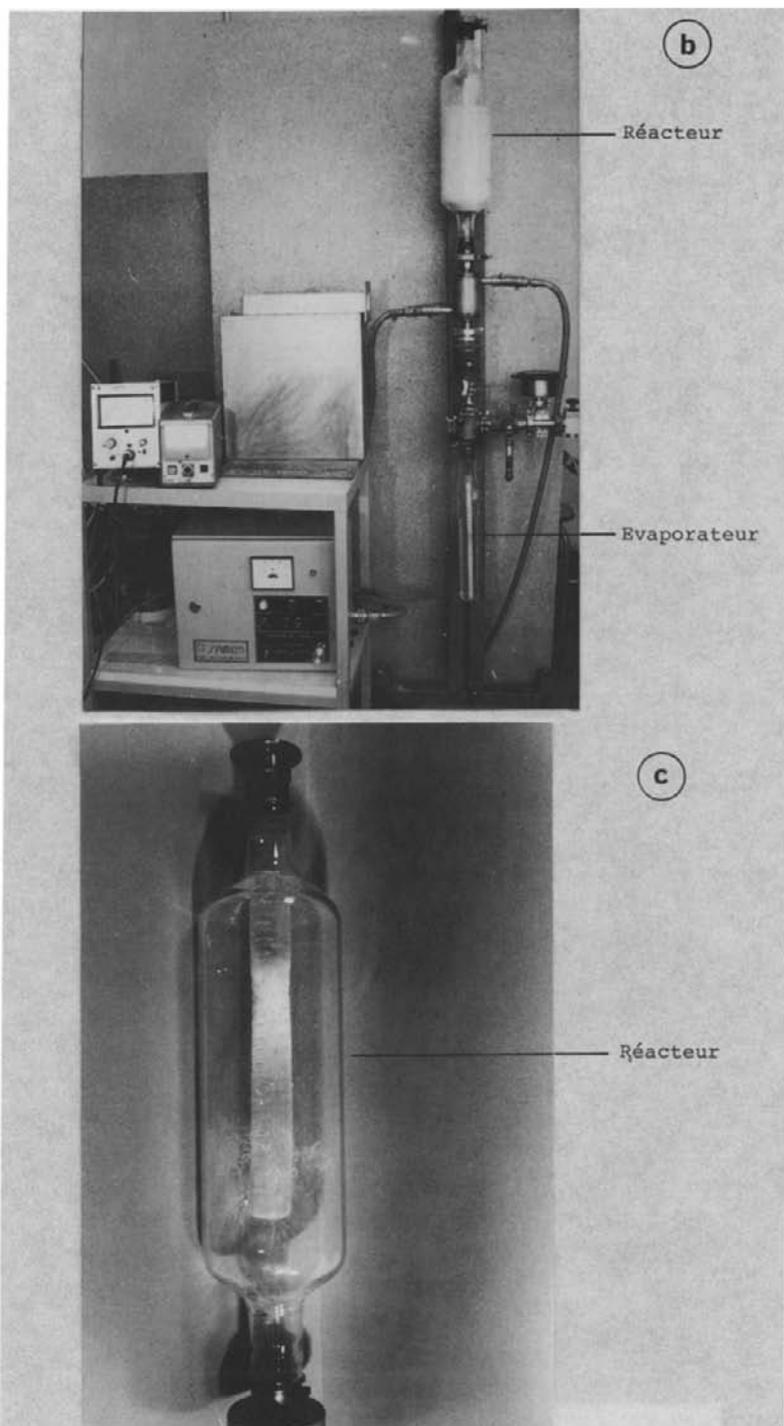


Fig. 1 (continuée).

air ambiant, à température constante; et une étude de la régénération sous irradiation microonde de puissance variable, après adsorption sous pression de vapeur d'eau et température constantes.

## ETUDE DE L'ETAPE D'ADSORPTION SOUS DEBIT DE VAPEUR D'EAU

### Protocole opératoire (Fig. 2)

La zéolithe est initialement activée sous air pendant 12 h à une température  $T_a$  de  $370^\circ\text{C}$  (à l'aide d'une puissance microonde  $\Pi_{i1}$ ). Le réacteur contenant la zéolithe est ensuite fermé et refroidi jusqu'à une température  $T_z$  de  $120^\circ\text{C}$  (en diminuant la puissance microonde à la valeur minimale  $\Pi_i = 25\text{ W}$ ). Après cette opération, l'évaporateur maintenu à une température  $T_0$  de  $100^\circ\text{C}$  est mis en communication avec le réacteur de sorte qu'un flux de vapeur d'eau traverse en continu, sous air, le lit de zéolithe pendant un temps  $t_a$ . Le débit de vapeur d'eau est fixé à  $5\text{ l min}^{-1}$ .

Au bout du temps  $t_a$ , la zéolithe est régénérée sous air à la température  $T_g = T_a$ , sous champ microonde pendant une durée de 4 h avec une puissance microonde  $\Pi_{i2}$  identique à celle d'activation ( $\Pi_{i1} = \Pi_{i2} = 150\text{ W}$ ). Ce temps correspond au temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre initial. La quantité d'eau recueillie  $m_a$  mesurée correspond alors à la quantité d'eau adsorbée pendant le temps  $t_a$  de la phase d'adsorption. La masse de zéolithe anhydre utilisée ici est de  $394,6\text{ g}$ .

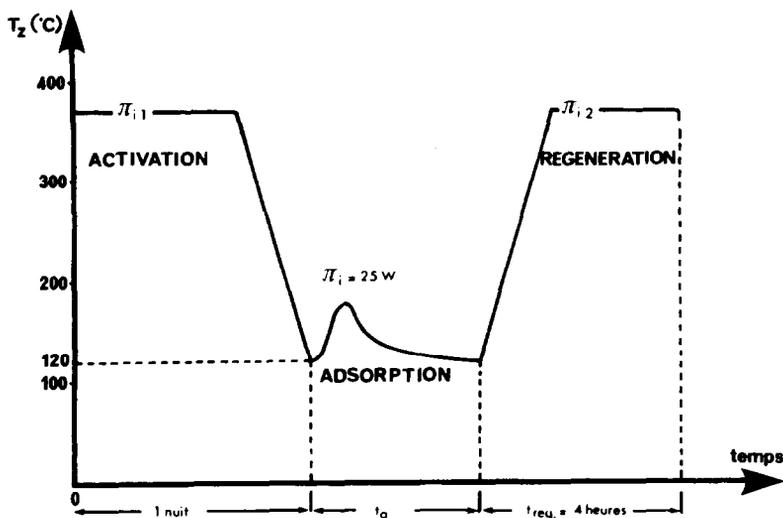


Fig. 2. Schéma représentant la variation de la température de la zéolithe au cours des étapes d'activation, d'adsorption et de régénération.

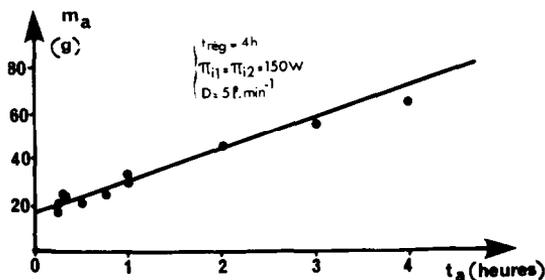


Fig. 3. Courbe  $m_a = f(t_a)$  représentant la variation de la masse d'eau adsorbée sous air et sous débit de vapeur d'eau en fonction du temps d'adsorption  $t_a$ .

### Résultats expérimentaux

L'évolution de la masse d'eau adsorbée  $m_a$  en fonction du temps d'adsorption  $t_a$  ( $15 \text{ min} \leq t_a \leq 4 \text{ h}$ ) montre les faits suivants (Fig. 3).

La quantité d'eau adsorbée par la zéolithe,  $m_a$ , varie linéairement en fonction du temps  $t_a$ . La vitesse d'adsorption de la vapeur d'eau est alors de  $33,7 \text{ g kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Pour les deux temps limites,  $m_a$  correspond respectivement à 20% et 68% de la quantité d'eau adsorbée dans les conditions d'équilibre à  $T_z = 120^\circ \text{C}$  et  $T_0 = 100^\circ \text{C}$  (Tableau 1). Le calcul des masses d'eau adsorbée à l'équilibre est fait à partir des équations caractéristiques [11,15], donnant le taux de remplissage de la zéolithe en fonction des températures d'équilibre de l'adsorbant  $T$  et de l'eau  $T_0$  sous sa propre tension de vapeur  $P$  ( $P$

TABLEAU 1

Comparaison des valeurs des masses adsorbées et des taux de remplissage, réels et à l'équilibre ( $T = 120^\circ \text{C}$ ,  $T_0 = 100^\circ \text{C}$ ) pour deux temps d'adsorption  $t_a$ : pourcentage relatif d'eau adsorbée

Temps d'adsorption ( $t_a$ )	15 min	4 h
Masse réellement adsorbée, $m_a(\text{g})$	18,3	71
Taux de remplissage réel $\theta_r$	0,24	0,74
Masse adsorbée à l'équilibre, $T = 120^\circ \text{C} - T_0 = 100^\circ \text{C}$ , $m(\text{g})$	$= z p_t W_0 10^{-1,05} [T - T_0 / T_0]^{0,97}$ = 91,5	$= z p_t W_0 10^{-2,14} [T - T_0 / T_0]$ = 103,3
Taux de remplissage à l'équilibre $\theta$ $T = 120^\circ \text{C} - T_0 = 100^\circ \text{C}$	0,87	0,98
$(m_a / m) 100$	20%	68%

$z$ , masse de zéolithe anhydre = 394,6 g;  $p_t$ , masse volumique de l'adsorbant calculée [16];  $W_0$ ,  $v_0$  maximum offert à l'eau. Pour la zéolithe 13X avec liant,  $W_0 = 0,267 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .

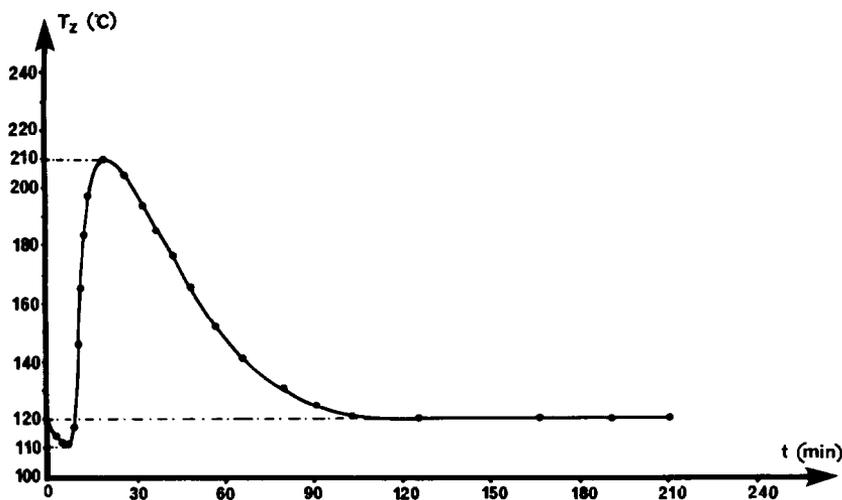


Fig. 4. Courbe thermique  $T_z = f(t_a)$ : effets exothermiques enregistrés au cours de l'étape d'adsorption;  $z = 394,6$  g,  $t_a = 18$  min,  $D = 5$  l min<sup>-1</sup>.

pression d'équilibre), dans les domaines d'interaction, à savoir; dans le domaine des forces d'attraction cationique

$$\theta < 0,32; \quad \log \theta = -1,05 \left[ \frac{T - T_0}{T_0} \right]^{0,97}$$

dans le domaine des forces de dispersion universelle

$$\theta > 0,32; \quad \log \theta = -2,14 \left[ \frac{T - T_0}{T_0} \right]^{1,80}$$

Comme prévu, les effets exothermiques enregistrés au cours de l'étape d'adsorption sont importants. En un point situé au coeur du produit la température maximale est enregistrée au bout de 18 min d'adsorption et atteint 210°C (Fig. 4).

A cette température maximale, la quantité d'eau adsorbée ne correspond pas à celle de l'équilibre présumé dans ces conditions ( $T_z = 210^\circ\text{C}$  et  $T_0 = 100^\circ\text{C}$ ) mais à 50% de cette valeur (Tableau 2). L'affinité de l'eau pour la zéolithe est encore très importante puisque l'écart de température entre la température réelle  $T = 210^\circ\text{C}$  et la température de l'équilibre présumé correspondant au taux de remplissage réel  $T_e = 278^\circ\text{C}$  est de l'ordre de 68°C.

Des essais complémentaires ont été effectués avec d'autres températures d'activation et de régénération ( $T_g = T_a$ ), dans un domaine 200–380°C, avec un temps  $t_a$  d'adsorption de 20 min et une zéolithe activée à une température de plus en plus élevée par augmentation de la puissance microonde ( $\Pi_{11} = \Pi_{12} = 75$  W, 100 W, 150 W ou 180 W). Les résultats obtenus

TABLEAU 2

Définition des états initial et pendant 18 min d'adsorption: comparaison des masses adsorbée et taux de remplissage, réels et à l'équilibre

<i>Etat initial</i>		
$T = T_a = 370^\circ \text{C}$ , $T_0 = 25^\circ \text{C}$ , $z = 394,6 \text{ g}$		
Masse adsorbée initiale: $m_i = 6,49 \text{ g}$		
Taux de remplissage initial: $\theta_i = 0,06$		
<i>Etat à <math>t_a = 18 \text{ min}</math></i>		
Masse (g)	Etat réel	Etat d'équilibre
	$T = 210^\circ \text{C}$ , $T_0 = 100^\circ \text{C}$ $m_a = 25,60$	$T = 210^\circ \text{C}$ , $T_0 = 100^\circ \text{C}$ $z p_i W_0 10^{-1,05} [(T - T_0)/T_0]^{0,97} = 50,35$
$\theta$	$\theta_r = 0,30$	$\theta = 0,50$
$m_a/m$	50% d'où l'affinité $A = RT \ln(0,5/0,3) = 2,05 \text{ kJ mol}^{-1}$	
$T$ à $\theta_r$	$T_0 [1 + (-\log \theta_r / 1,05)^{1/0,97}] = 278^\circ \text{C}$	
$\Delta T = T_c - T$	$68^\circ \text{C}$	

montrent que l'état d'activation préalable (sous la pression atmosphérique et à des températures comprises entre 200 et 380 °C) de la zéolithe n'a pas d'influence sur la quantité d'eau adsorbée  $m_a$  pendant 20 min. La valeur moyenne obtenue est de 24 g d'eau pour 394,6 g de zéolithe anhydre, soit un taux de remplissage de 0,29.

Une étude en fonction du débit de vapeur d'eau a aussi été réalisée. Il ne semble pas, dans le domaine de débit étudié (compris entre 1 et 5 l min<sup>-1</sup>), y avoir d'influence sur la quantité d'eau adsorbée.

## ETUDE DE LA REGENERATION DE LA ZEOLITHE SATUREE

### *Protocole opératoire*

La zéolithe est activée pendant 12 h à 380 °C sous vide dynamique de 10<sup>-3</sup> mbar, puis refroidie sans remise à l'air à température ambiante ( $T = 25^\circ \text{C}$ ). L'eau située dans l'évaporateur préalablement dégazée et maintenue sous sa propre tension de vapeur à  $T_0 = 25^\circ \text{C}$  est mise en communication avec la zéolithe. Cette dernière absorbe alors la vapeur d'eau jusqu'à saturation; la quantité d'eau adsorbée est déterminée à partir du volume d'eau évaporée dans l'évaporateur.

L'expérience consiste à désorber la zéolithe ainsi saturée, au moyen d'une puissance microonde, en notant la quantité d'eau recueillie dans le tube laboratoire qui sert alors de condenseur. Deux protocoles de régénération ont été mis en oeuvre: (i) Régénération par application d'un champ constant, la puissance microonde appliquée reste constante au cours de la

manipulation; et (ii) régénération par application d'un champ modulé en puissance et/ou en temps: Le champ est modulé en puissance et en temps, tel qu'au début de la régénération, la puissance soit très élevée puis qu'en fonction du temps elle diminue pour atteindre une valeur faible selon le taux de remplissage et la température souhaités.

### Résultats expérimentaux

#### Courbes de désorption obtenues par application d'un champ constant

Deux séries d'expériences ont été réalisées, l'une avec 952 g, et l'autre avec 1255 g de zéolithe anhydre, dans le domaine de puissance incidente de 100–500 W. Les courbes d'avancement correspondant  $\theta = f(t)_{\Pi_i}$  sont représentées Fig. 5a,b. L'analyse de ces courbes montre de façon logique que:

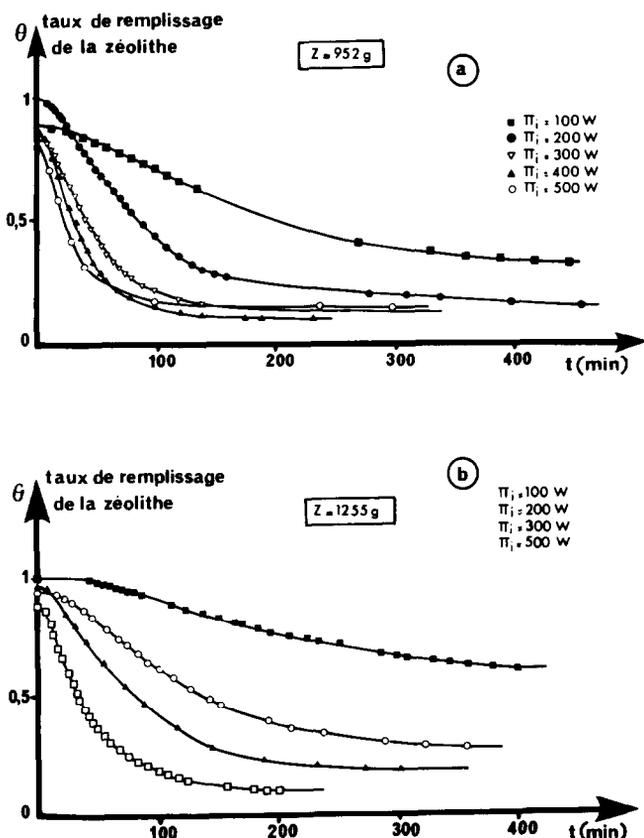


Fig. 5. Exemples de quelques courbes  $\theta = f(t)_{\Pi_i}$ , exprimant la variation du taux de remplissage en fonction du temps à puissance microonde constante et pour deux masses de zéolithe anhydre: (a)  $z = 952$  g; (b)  $z = 1255$  g.

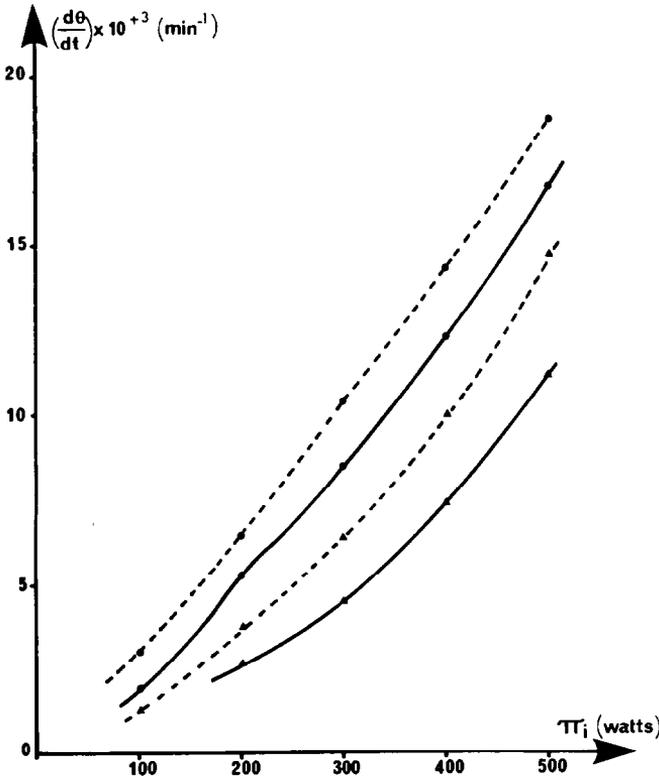


Fig. 6. Courbes de variation de la vitesse de désorption  $d\theta/dt$  avec la puissance microonde incidente (—)  $\theta = 0,5$ ; (-----)  $\theta = 0,75$ .

(i) Dans le domaine de puissances étudiées, la vitesse de désorption augmente avec la puissance microonde. La Fig. 6 présente la variation de la vitesse de désorption ( $d\theta/dt$ ) à deux taux de remplissage, en fonction de la puissance incidente pour les deux masses de zéolithe étudiées.

(ii) Pour une puissance incidente donnée, la désorption est d'autant plus rapide que la masse de zéolithe est plus faible, bien que le temps de désorption reste relativement grand.

(iii) Plus la masse de la zéolithe est élevée, plus la puissance fournie  $\Pi_{iz}$  par gramme de zéolithe anhydre et par minute est augmentée. Le Tableau 3 montre une comparaison entre les deux masses de zéolithe étudiées et présente le débit de puissance nécessaire  $\Pi_{iz}$  pour réaliser la désorption au taux de remplissage  $\theta_e$  souhaité. On constate qu'il faut fournir plus de puissance (par gramme de zéolithe et par minute) au cours d'une désorption de 1255 g sous 300 W qu'au cours de la désorption de 952 g sous 200 W; le même résultat est obtenu entre 400 W et 500 W. Ce résultat peut être lié en partie à l'existence d'un problème de couplage champ dans la cavité-zéolithe, dont la conséquence serait une diminution du rendement énergétique par suite de l'augmentation de la masse de zéolithe.

TABLEAU 3

Débit de puissances fournies pour régénérer une masse de zéolithe hydratée jusqu'à un taux de remplissage  $\theta_e$

Taux de remplissage à l'équilibre de désorption, $\theta_e$	Masse de zéolithe anhydre $z$ (g)	Puissance incidente $\Pi_i$ (W)	Temps de désorption $t$ (min)	Débit de puissance $\Pi_{iz}$ (W g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
0,10	952	400	200	$2,10 \cdot 10^{-3}$
	1255	500	185	$2,15 \cdot 10^{-3}$
0,18	952	200	340	$0,62 \cdot 10^{-3}$
	1255	300	290	$0,82 \cdot 10^{-3}$
0,18	952	400	115	$3,65 \cdot 10^{-3}$
	1255	500	100	$3,98 \cdot 10^{-3}$

Les courbes  $\theta = f(t)_{\Pi_i}$  présentent pour chaque valeur de la puissance un palier de masse correspondant à un équilibre de désorption, dont le taux de remplissage diminue quand la puissance microonde augmente. Quelle que soit la masse utilisée ( $z = 952$  g ou  $1255$  g), ces courbes ont une forme d'allure quasi-parabolique; l'application du champ microonde s'accompagne d'une augmentation de la température du matériau. La cinétique de la transformation étudiée n'est donc pas isotherme, c'est une cinétique isobare à température variable. En appliquant les méthodes de la cinétique non isotherme et en supposant une vitesse de chauffage  $\beta$  constante, l'équation cinétique s'écrit [17,18]:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad \text{ou} \quad \ln\left(\frac{(d\alpha/dT)}{f(\alpha)}\right) = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E_a}{RT} \left(\frac{1}{T}\right)$$

avec  $f(\alpha)$ , fonction du mécanisme cinétique mis en jeu;  $A$ , facteur pré-exponentiel;  $E$ , énergie d'activation de la transformation. Les courbes expérimentales de désorption se linéarisent selon la loi:

$$\ln\left(\frac{(d\alpha/dT)}{f(\alpha)}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

avec  $f(\alpha) = 1/2\alpha$  (Fig. 7) ce qui traduit un phénomène de diffusion intergranulaire [17,18].

*Courbes de désorption obtenues par application d'un champ modulé en puissance et en temps*

Dans ce cas, la masse de zéolithe utilisée est  $z = 394,6$  g. Différentes séries d'expériences ont été réalisées en fixant pour chacune d'elles le programme de modulation de puissance. L'objectif recherché dans cette partie du travail est de régénérer la zéolithe à un taux de remplissage très faible ( $\theta \leq 0,1$ ), dans un minimum de temps ( $t_g \cong 15$  min) et en chauffant le moins possible la zéolithe. En effet, la température de régénération de la zéolithe 13X doit

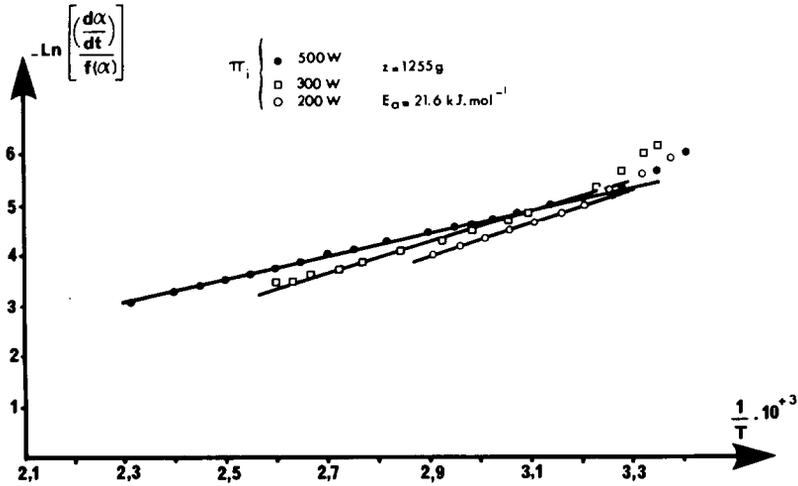


Fig. 7. Courbes transformées  $\ln[(d\alpha/dt)/f(\alpha)] = f(1/t)$ .

être inférieure à  $600^\circ\text{C}$ , température au-delà de laquelle l'adsorbant supporte mal les traitements thermiques qui ont pour conséquence le vieillissement du matériau au cours du cyclage chimique. C'est la raison pour laquelle la température maximale de régénération choisie est de  $400^\circ\text{C}$ .

La démarche suivie au cours d'une expérience est la suivante: on fixe une courbe théorique de désorption en fonction d'un temps de régénération choisi, puis on envoie des incréments d'énergie microonde constante, ou successivement décroissante tout en gardant la courbe expérimentale au voisinage de cette courbe théorique jusqu'à la fin de la manipulation. Les expériences ont été réalisées manuellement, mais un pilotage par ordinateur est envisageable. Deux programmations de puissance ont été utilisées.

Dans un premier temps, la modulation du champ est effectuée à puissance constante, c'est à dire en envoyant sur l'échantillon des incréments d'énergie microonde de même puissance; on obtient ainsi en fonction du temps des créneaux de puissance (Fig. 8a). Les courbes d'avancement désorption  $m_d = f(t)$  correspondantes sont représentées dans la Fig. 8b pour différentes puissances. Ces courbes montrent la rapidité de la désorption et la diminution du temps de régénération, lorsque la puissance moyenne  $\Pi_m$  augmente. Par exemple, à puissance moyenne de  $250\text{ W}$  ( $\Pi_{\text{crête}} = 500\text{ W}$ ), le temps de régénération est de  $60\text{ min}$ ; il devient trois fois plus petit pour une puissance moyenne de  $830\text{ W}$  ( $\Pi_{\text{crête}} = 1150\text{ W}$ ). On constate le même résultat en considérant l'évolution de la puissance crête.

Dans un second temps, la modulation du champ est réalisée à puissance variable; on envoie des incréments d'énergie de puissances décroissantes dans le temps (Fig. 9), dans le domaine compris entre  $200$  et  $1200\text{ W}$ . Les courbes de désorption correspondantes (Fig. 9a,b), montrent que le taux de remplissage final est également atteint très rapidement.

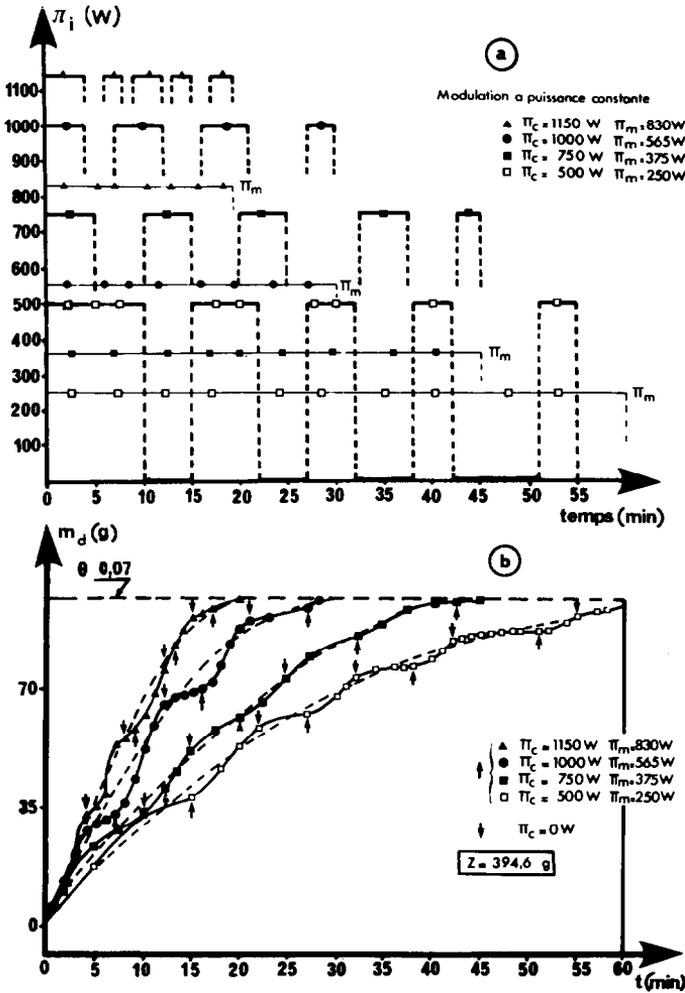


Fig. 8. Exemples de quelques courbes de désorption  $m_d = f(t)$ , obtenues avec modulation du champ; (a) modulation du champ à puissance constante; (b) courbes  $m_d = f(t)$ ; (—) courbes expérimentales; (-----) courbes attendues.

Quel que soit le programme utilisé, modulation du champ à puissance constante ou variable, l'analyse fine des courbes d'avancement montre une diminution du temps de régénération  $t_g$  et de l'énergie  $W_m$  ( $W_m = \Pi_c \times t_{app}$ ) fournie par le champ microonde pendant une durée d'application  $t_{app}$ . Le Tableau 4 donne les valeurs de ces paramètres et présente leur comparaison en fonction du mode d'application du champ. On constate, en considérant les valeurs de la puissance moyenne  $\Pi_m$ ; d'une part que la durée  $t_g$  d'une régénération effectuée sans modulation du champ ( $t_g(500 \text{ W}) = 49$  min), est grande devant celle obtenue lorsque la régénération est réalisée avec modulation du champ ( $t_g(565 \text{ W}) = 30$  min); d'autre part, que l'énergie  $W_m$  fournie

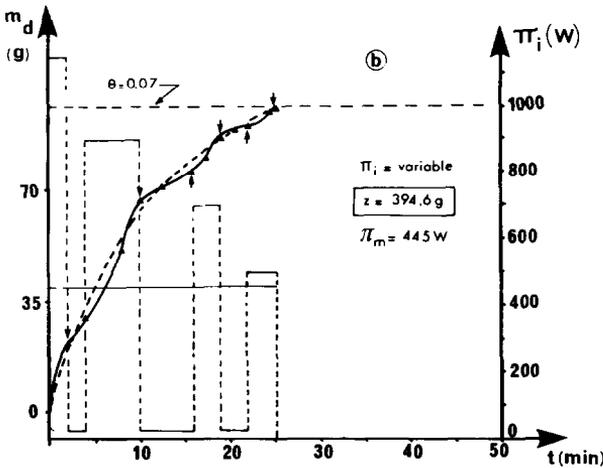
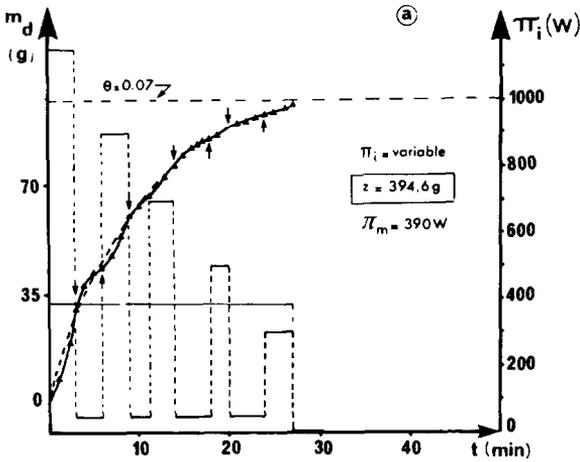


Fig. 9. Courbes de désorption  $m_d = f(t)$  obtenues avec modulation du champ en puissance et en temps; (a)  $300 \text{ W} \leq \Pi_i \leq 1150 \text{ W}$ ; (b)  $500 \text{ W} \leq \Pi_i \leq 1150 \text{ W}$ .

au cours d'une désorption à puissance constante est élevée par rapport à celle fournie dans le cas d'une désorption avec modulation du champ à puissance constante (Tableau 4). Après chaque coupure du champ microonde, entre deux incréments de puissance, les courbes d'avancement  $m_d = f(t)$  (Figs. 8 et 9) tendent vers le palier de masse de l'équilibre de désorption du matériau, un quasi-équilibre thermique s'établissant pendant la courte durée qui sépare ces deux incréments.

La température au sein de la zéolithe est mesurée au moyen d'un thermocouple placé au centre du réacteur, en fonction du temps, pour chaque mode d'application du champ. Au cours des mesures, qui s'effectuent pendant un laps de temps très court (20–30 s), l'irradiation microonde est arrêtée pour les puissances les plus élevées afin d'éviter l'interaction du champ avec le

TABLEAU 4

Différents types d'application du champ microonde: comparaison des temps et des énergies fournies au cours de la régénération de la zéolithe ( $z = 394,6$  g)

Mode d'application du champ	Sans modulation	Modulation à puissance constante			Modulation à puissance variable	
Puissance microonde incidente $\Pi_i$ (W)	500	500	750	1000	$500 \leq \Pi_i \leq 1150$	$300 \leq \Pi_i \leq 1150$
Temps d'application $t_{app}$ (min)	49	30	22,5	17	18	13,5
Energie fournie par microonde $W_m$ (kJ)	1470	900	1012,5	1020	789	609
Temps de régénération $t_{reg}$ (min)	49	60	45	30	26	27

thermocouple. Les courbes  $T = f(t)$  sont tracées (Fig. 10), soit à modulation du champ de puissance constante soit à modulation de puissance variable. L'analyse de ces courbes montre de façon logique que plus la puissance microonde est élevée, plus l'évolution thermique du matériau est rapide, et

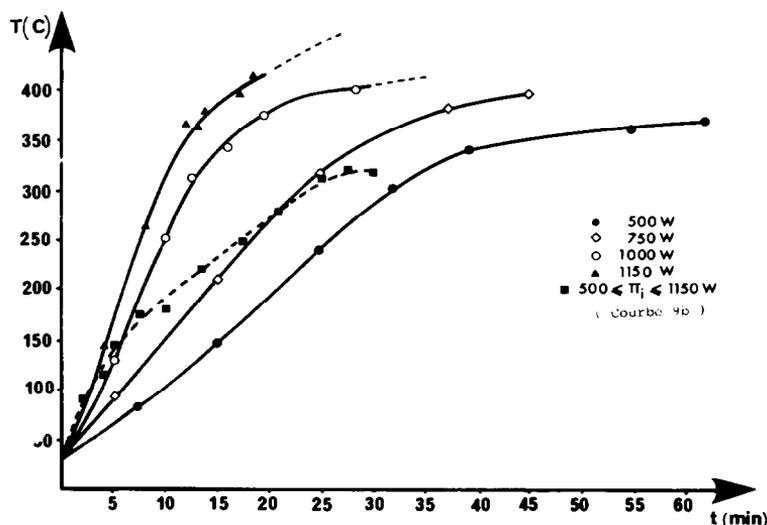


Fig. 10. Courbes  $T = f(t)$  d'évolution de la température au sein de la zéolithe au cours de l'irradiation microonde: (—) courbes obtenues avec modulation du champ en puissance; (-----) courbe obtenue avec modulation du champ en puissance et en temps.

que la température maximale atteinte au cours de la régénération varie avec le mode d'application et la puissance du champ électrique. On remarque que dans le cas d'une modulation du champ à puissance constante, pour des puissances crêtes intermédiaires ( $\Pi_c = 500$  W ou  $\Pi_c = 750$  W), la température maximale reste voisine de  $400^\circ\text{C}$  (par exemple  $T(\Pi_c = 500 \text{ W}) \cong 380^\circ\text{C}$  et  $T(\Pi_c = 750 \text{ W}) \cong 400^\circ\text{C}$ ). Mais, si les puissances sont très élevées, les températures atteintes sont grandes (cas de la courbe à  $\Pi_c = 1150$  W) et conduisent à des emballements thermiques, pouvant aller jusqu'à la fusion du matériau (constaté expérimentalement). Au contraire, si la modulation du champ est effectuée à puissance variable de 1150–500 W, la température maximale de régénération reste de l'ordre de  $320^\circ\text{C}$  (voir courbe en pointillé Fig. 10).

## DISCUSSION

Les résultats expérimentaux obtenus avec le prototype mis au point au laboratoire sont parfaitement reproductibles. Cette étude précise du point de vue pratique les conditions expérimentales d'amélioration du fonctionnement de la machine frigorifique dans son étape de régénération. Il apparaît ainsi que l'étude de l'adsorption sous débit de vapeur d'eau et sous air ambiant, a conduit à la détermination de la capacité d'adsorption de la zéolithe 13X en fonction du temps (Fig. 3). La variation linéaire de la quantité adsorbée en fonction du temps traduit une adsorption au sein de la zéolithe limitée par le processus d'évaporation de l'eau. Bien que les conditions expérimentales des expériences réalisées dans ce travail diffèrent de celles réalisées dans les travaux antérieurs (adsorption sous air et non sous vide, réacteur ouvert et non fermé, température d'évaporation de  $100^\circ\text{C}$  et non  $40^\circ\text{C}$ ), il apparaît que le rapport  $z/s$ , représentant la masse de zéolithe anhydre par unité d'aire d'évaporation, se situe bien dans le domaine d'évolution du système eau-zéolithe 13X en régime d'évaporation [19,20] ( $z/s > 4,5 \text{ g cm}^{-3}$ ). Il est à souligner que dans la pratique, c'est toujours ce régime qui prévaudra, puisque les masses de zéolithes mises en jeu dans une machine seront très importantes et que la surface d'évaporation du fluide sera toujours relativement petite par rapport à la masse de zéolithe.

La valeur de  $k_0$  de la loi d'avancement de l'adsorption en régime d'évaporation,  $a = k_0 t$  (Fig. 11) est de l'ordre de grandeur de  $4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Malgré le fait que l'évaporation soit ici réalisée à  $100^\circ\text{C}$ , la constante  $k_0$  est 40 fois plus petite que celle observée précédemment à  $40^\circ\text{C}$ . Ceci s'explique du fait que les expériences précédentes à  $40^\circ\text{C}$  ont été réalisées en absence d'air (dégazage préalable de la zéolithe et de l'eau sous vide sans ouverture ultérieure sur l'atmosphère ambiant). La valeur de la pente de la droite  $ma = f(ta)$ , obtenue avec le protocole décrit dans cette étude, est de  $33,7 \text{ g h}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ . L'analyse de cette pente et la courbe de la Fig. 3, ne traduit pas

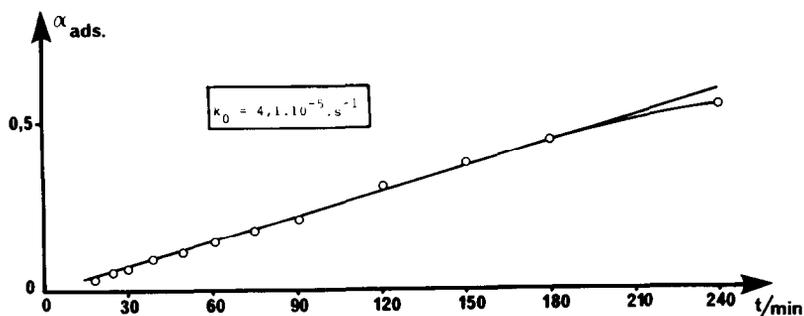


Fig. 11. Variation du taux d'avancement d'adsorption de l'eau pour la zéolithe 13X, en fonction du temps.

dans le domaine des temps d'adsorption  $t_a$  étudiés, un doublement de la quantité d'eau adsorbée lorsque le temps d'adsorption est doublé, mais l'adsorption d'une quantité moindre. De ce résultat, qui restera certainement transposable à l'étape d'adsorption sous pression de vapeur, d'une machine frigorifique, il ressort qu'il n'est pas intéressant de réaliser des adsorptions de longue durée; des adsorptions de courte durée, par exemple 1/4 d'heure permettent d'abaisser la durée du cycle, adsorption-désorption de la machine sans nuire au rendement thermique, à condition de pouvoir régénérer rapidement l'adsorbant.

L'étape de régénération du cycle d'une machine frigorifique est améliorée par l'action d'un champ microonde qui permet de diminuer considérablement la durée de régénération. La gestion de la puissance délivrée conduit à minimiser les pertes énergétiques et à optimiser le fonctionnement du système. Des résultats de la régénération de la zéolithe saturée, il ressort les points suivants.

Des masses importantes de zéolithe sont régénérées sous l'action du champ microonde. Quelque soient les puissances considérées, constante ou moyenne, les résultats obtenus sont conformes avec ceux antérieurement trouvés sur la désorption de faibles quantités [12,13]. La cinétique de désorption d'une masse importante de zéolithe sous champ microonde, suit un régime diffusionnel intergranulaire; l'énergie d'activation calculée de  $21,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  est en parfait accord avec les valeurs publiées [21-24]. L'analyse de ces résultats montre que si on veut régénérer le plus rapidement possible le matériau, il faut logiquement appliquer la puissance microonde la plus forte.

L'optimisation de la régénération suppose cependant de bien gérer la puissance appliquée, en fonction de la teneur en eau dans la zéolithe, de la durée et la température de régénération souhaitées. Or, cette puissance appliquée se décompose en trois termes [12,13]: une puissance utilisée pour le chauffage de la zéolithe qui justifie une augmentation de la température du matériau, une puissance destinée au phénomène de désorption de l'eau, enfin une puissance correspondant aux pertes dans la cavité résonnante

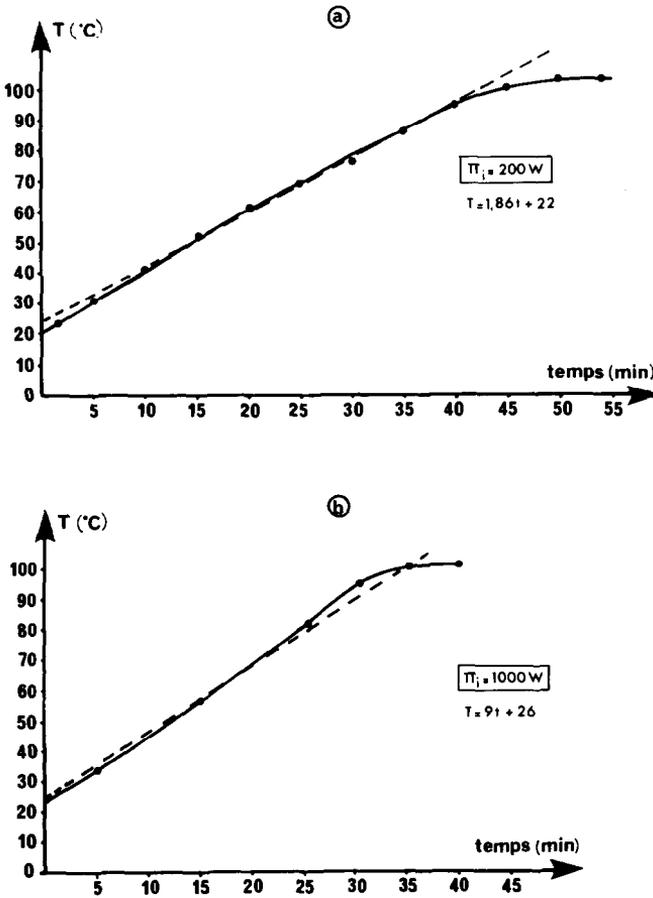


Fig. 12. Courbes  $T = f(t)$  représentant l'évolution de la température d'une quantité importante d'eau ( $m = 1500$  g), sous champ dans la cavité microonde utilisée; (a)  $\Pi_i = 200$  W; (b)  $\Pi_i = 1000$  W.

(plasma, conduction, convection, ...). Ainsi, lorsque la masse à régénérer est très importante, la cavité microonde est très chargée et la quasi totalité de la puissance est absorbée par l'échantillon.

Ceci est remarquablement confirmé par des expériences réalisées en remplaçant l'échantillon de zéolithe par une masse importante d'eau pure ( $m = 1500$  g), pour deux puissances incidentes (Fig. 12a, b). Le calcul de l'énergie fournie  $W_m$  et de l'énergie absorbée par l'échantillon  $W_a$  donne un rapport  $W_a/W_m = 0,97$ , de l'ordre de l'unité pour une puissance de 200 W; ce rapport est de 0,94 pour  $\Pi_i = 1000$  W. Ce résultat montre qu'avec l'eau, toute la puissance appliquée se trouve effectivement absorbée pour le chauffage de l'échantillon. On peut admettre que le résultat demeure lorsque la cavité est chargée avec un échantillon important de zéolithe saturé en eau; la puissance correspondant aux pertes est alors négligeable devant les autres puissances.

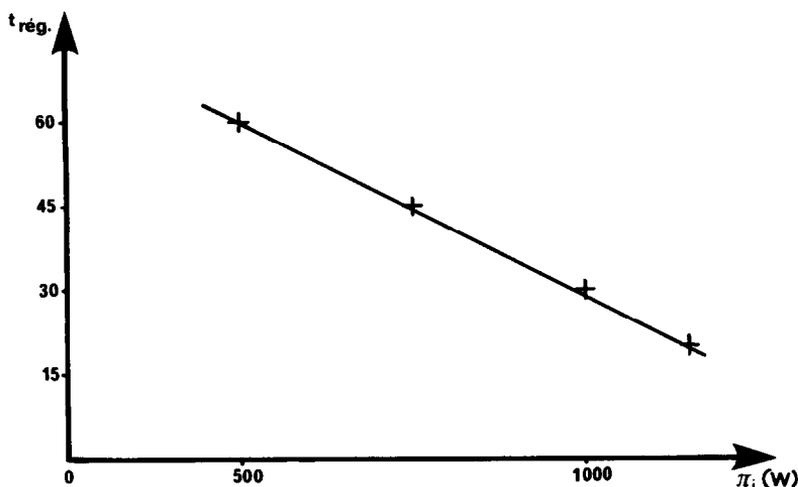


Fig. 13. Courbe  $t_g = f(P_i)$ , de variation du temps de régénération en fonction de la puissance microonde incidente avec modulation du champ en puissance.

Il faut noter que l'objectif fixé au départ dans cette série d'expériences est de minimiser le chauffage de l'ensemble appareillage-zéolithe; l'énergie microonde appliquée doit servir essentiellement au phénomène de désorption, phénomène endothermique, ayant pour conséquence l'abaissement de la température de la zéolithe. On a donc intérêt, comme le montrent les résultats précédents, à appliquer le maximum de puissance sur l'échantillon en début de régénération: l'action du champ microonde est très sélective et il attaque préférentiellement les molécules d'eau initialement très libres dans les micropores de la zéolithe. Or, cette application du champ avec une puissance constante et forte dès le début de la régénération à plusieurs effets:

l'effet positif d'une augmentation de la cinétique de désorption, et d'un raccourcissement de la durée de la régénération (Fig. 13);

l'inconvénient de l'application d'une puissance forte en fin de régénération et de l'augmentation de la température du matériau (Fig. 10). On risque donc d'avoir des emballements thermiques (augmentations globale et/ou locale de la température en raison de la limitation de la diffusion de chaleur due à la faible conductivité du matériau), qui conduisent à la fusion totale ou partielle de la zéolithe;

une conséquence énergétique négative, car cette forte puissance appliquée du début à la fin de la régénération, a pour effet d'augmenter la température du matériau et de son environnement (Fig. 10) et correspond à une perte d'énergie. Les données énergétiques du Tableau 5 conduisent à la comparaison de deux énergies: l'énergie  $W_m$ , fournie par le champ microonde via sa puissance incidente et le temps d'application  $t_{\text{app}}$ , et l'énergie théorique  $W_{\text{th}}$  nécessaire à la régénération de la zéolithe. L'énergie théorique  $W_{\text{th}}$  qui

TABLEAU 5

Evolution du rapport  $W_{th}/W_m$  obtenu au cours d'une régénération de la zéolithe, effectuée sans modulation du champ microonde;  $z = 1255$  g

$\Pi_i$ (W)	$t_{app}$ (s)	$W_m$ (kJ)	$T_c$ (°C)	$W_{th}$ (kJ)	$W_{th}/W_m$
100	26400	2640	105	630	0,23
200	24600	4920	180	1240	0,25
300	16800	5040	226	1507	0,29
500	11400	5700	299	1913	0,33

comprend un terme nécessaire à l'échauffement de la zéolithe anhydre, un terme nécessaire à l'échauffement de l'eau adsorbée et un terme nécessaire à la désorption de l'eau, est calculée à partir des valeurs expérimentales de la capacité thermique massique globale  $C_p^*(hy)$ , obtenue à l'état d'équilibre thermodynamique pour le système zéolithe 13X-eau [11], par la relation:

$$W_{th} = \int_{T_i}^{T_f} z C_p^*(hy) dT$$

Cette énergie  $W_{th}$  est représentée par une surface dans le diagramme  $C_p^*(hy) = f(T)$  (Fig. 14);  $T_i$  et  $T_f$  étant respectivement les températures initiale et finale de l'étape de régénération du matériau. Les résultats consignés dans le Tableau 5 montre qu'au cours d'une régénération de la zéolithe sous champ de puissance constante, l'énergie microonde fournie  $W_m$  n'est utilisée qu'à raison de 25% environ pour la désorption et le chauffage de la zéolithe. Il y a donc dissipation importante de l'énergie microonde.

Ces inconvénients ont incité à chercher une solution, minimisant les pertes d'énergie et la température maximale de régénération, par modulation du champ d'où l'idée d'envoyer sur la zéolithe une énergie microonde modulée en temps, à puissance constante (Fig. 8a).

La modulation en temps, du champ microonde, permet de diminuer considérablement: d'une part, la durée de l'étape de régénération par rapport à celle obtenue sans modulation du champ (voir Tableaux 6 et 7) et à celle obtenue au cours d'un chauffage conventionnel (6 h) [11], et d'autre part, l'énergie  $W_m$  fournie par les microondes au cours de la régénération. On constate (Tableaux 6 et 7) que cette dernière est plus faible que celle obtenue dans le cas d'une régénération sans modulation du champ. De plus, la comparaison entre les énergies  $W_m$  et  $W_{th}$  données Tableaux 6 montre que l'énergie  $W_m$  est proche de  $W_{th}$  dans ce cas, le rapport  $W_{th}/W_m$  étant voisin de l'unité. La diminution de ce rapport entre le début et la fin de la régénération est probablement lié au processus de chauffage par le champ microonde qui agit sur des molécules d'eau de plus en plus liées. On conclut de ces résultats que les pertes d'énergie sont minimisées par la modulation à

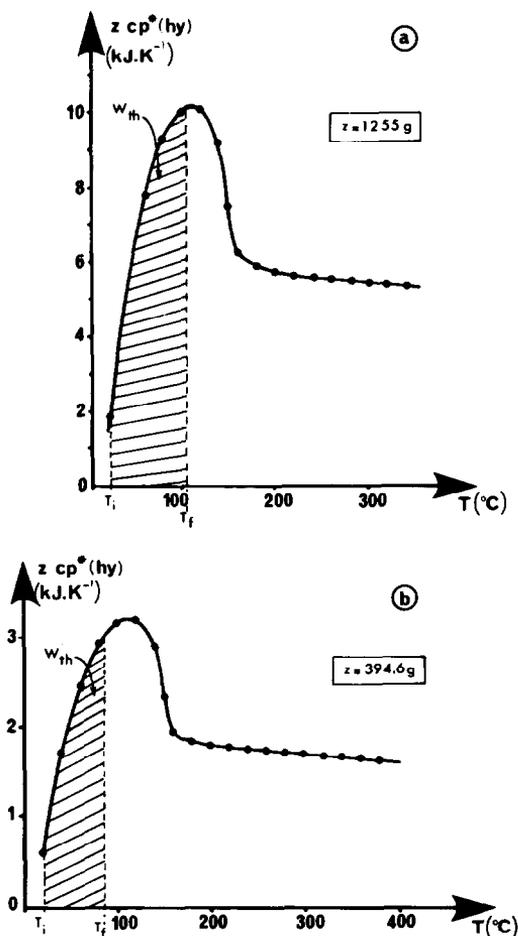


Fig. 14. Courbes  $C_p^*(hy) = f(T)$ , de variation de la capacité thermique globale du système zéolithe hydratée (d'après réf. 11). Exemple de détermination de l'énergie théorique  $W_{th}$ , minimum nécessaire, à la régénération; (a)  $z = 1255 \text{ g}$ ; (b)  $z = 394,6 \text{ g}$ .

puissance constante et qu'un gain d'énergie est obtenu dans ce cas, par rapport aux régénérations précédentes, réalisées sans modulation du champ.

Si la modulation du champ dans le temps limite les surchauffes pour les faibles puissances crêtes (Fig. 10) la modulation avec les puissances crêtes les plus fortes (par exemple  $\Pi_c = 1000$  ou  $1150 \text{ W}$ ) correspond encore, en fin de régénération, à des puissances trop élevées par rapport au capacité d'évacuation de l'eau par diffusion et donc à des risques de surchauffe locale. La puissance appliquée en fin de régénération doit donc être faible et destinée seulement à désorber les molécules d'eau restantes et liées aux ions compensateurs de la zéolithe.

Pour remédier à ce problème, la modulation du champ microonde doit être effectuée à puissance variable, telle qu'elle soit très élevée au début de la

TABLEAU 6

Evolution du rapport  $W_{th}/W_m$  obtenue dans le cas d'une modulation du champ en temps (puissance constante);  $z = 394,6$  g

$t$ (min)	$t_{app}$ (s)	$\Pi_c$ (W)	$W_m$ (kJ)	$T_e$ (°C)	$W_{th}$ (kJ)	$W_{th}/W_m$
0 → 12	600	500	300	128	279	0,93
0 → 24	1020	500	510	232	488	0,95
0 → 34	1320	500	660	310	621	0,94
0 → 45	1560	500	780	352	689	0,88
0 → 60	1800	500	900	372	725	0,80
0 → 5	240	1000	240	117	236	0,98
0 → 12	600	1000	600	295	594	0,99
0 → 21	840	1000	840	375	750	0,89
0 → 30	1020	1000	1020	405	848	0,83

régénération, puis diminue en fonction du temps (Fig. 9). La modulation en puissance le diminue considérablement à la fois:

la durée de régénération (Tableau 6): elle est de 26 min dans le cas de la modulation du champ à puissance variable, au lieu d'être de 30, 49 min ou 6 h respectivement dans les cas de régénération avec modulation en temps à puissance constante, sans modulation ou au cours d'un chauffage conventionnel;

l'énergie microonde fournie  $W_m$ ; le Tableau 7 présente de façon remarquable cette diminution et le gain d'énergie qu'on obtient par rapport aux expériences précédentes.  $W_{th}/W_m$  reste voisin de l'unité si la régénération est réalisée avec modulation du champ à puissance variable;

TABLEAU 7

Evolution du rapport  $W_{th}/W_m$  obtenue lorsque la modulation du champ est en puissance et en temps (puissance variable);  $z = 394,6$  g,  $500 \text{ W} \leq \Pi_i \leq 1150 \text{ W}$

$t$ (min)	$t_{app}$ (s)	$\Pi_c$ (W)	$W_m$ (kJ)	$T_e$ (°C)	$W_{th}$ (kJ)	$W_{th}/W_m$
0 → 4	120	1150	138	90	138	1
0 → 10	120	1150				
	360	900	462	208	452	0,98
0 → 20	120	1150				
	360	900	588	280	574	0,97
	180	700				
0 → 25	120	1150				
	360	900				
	180	700	663	318	639	0,96
	150	500				

TABLEAU 8

Optimisation de la régénération de la zéolithe 13X sous irradiation microonde;  $z = 394,6$  g,  $500 \text{ W} \leq \Pi_i \leq 1150 \text{ W}$

$t$ (min)	$t_{\text{app}}$ (s)	$\Pi_c$ (W)	$W_m$ (kJ)	$T_e$ (°C)	$W_{\text{th}}$ (kJ)	$W_{\text{th}}/W_m$
0 → 4	120	1150	138	90	138	1
0 → 9	120	1150	300	137	300	1
	180	900				
0 → 15	120	1150	504	242	504	1
	180	900				
	150	800				
	120	700				
0 → 25	120	1150	669	324	669	1
	180	900				
	150	800				
	120	700				
	150	600				
	150	500				

la température maximale de régénération; aucun emballement thermique n'est constaté expérimentalement au cours des séries d'expériences réalisées avec modulation du champ à puissance variable. La température de régénération atteinte dans ce cas est faible, de l'ordre de 320 °C.

Enfin, l'analyse des données énergétiques présentées dans les Tableaux 5-7 nécessite le commentaire suivant.

Cette étude n'a pas fait de comparaison entre les données obtenues par chauffage microonde et les données énergétiques classiques, obtenues dans le cas d'un chauffage conventionnel, mais il est certain que l'énergie consommée pendant la longue durée de régénération dans un tel mode de chauffage est très supérieure aux énergies nécessaires à la régénération sous champ.

On peut donc penser à une optimisation du système en choisissant des programmes de modulation permettant d'avoir un rapport égal à l'unité sur toute la durée de la régénération; la gestion de l'énergie microonde fournie, dans ce cas, est très bien maîtrisée. On donne un des programmes réalisés, au cours duquel le rapport  $W_{\text{th}}/W_m$  reste toujours égal à 1 (Tableau 8).

## CONCLUSION

Deux faits importants sont mis en évidence dans cette étude. Tous d'abord, ce travail montre que l'utilisation et la gestion d'une énergie microonde dans une machine thermique à adsorption zéolithique est très efficace. En effet, son action au sein même de la zéolithe a pour conséquence

de diminuer (presque à volonté) le temps de régénération, et de minimiser les pertes énergétiques et en particulier le chauffage de l'ensemble de l'appareillage. Pour cela, l'énergie microonde doit être modulée dans le temps en fonction du taux de remplissage.

D'autre part, il n'est pas nécessaire de réaliser des étapes d'adsorption de longue durée, la quantité d'eau adsorbée par la zéolithe n'étant pas proportionnelle au temps de mise en contact de la vapeur d'eau avec la zéolithe. Par contre, il sera de grande utilité d'opérer dans "un milieu" préalablement dégazé et fermé. Avec une masse de zéolithe de l'ordre de 500–1000 g, l'étape d'adsorption doit être au maximum de 15 min, l'étape de régénération avec une puissance microonde convenablement modulée peuvent être inférieure à 15 min.

En conclusion, pour gagner du temps et améliorer le rendement il est souhaitable de réaliser des cycles courts avec un temps d'adsorption de l'ordre de 15–20 min et un temps de régénération du même ordre de grandeur ou inférieur.

## NOMENCLATURE

$C_p^*(\text{hy})$	Capacité thermique massique globale du matériau zéolithe-eau
$m_a$	Masse d'eau réellement adsorbée par la zéolithe pendant le temps $t_a$
$m_d$	Masse d'eau adsorbée à l'instant $t$
$m_e$	Masse d'eau adsorbée à l'équilibre ( $T$ ; $T_0$ )
$m_i$	Masse d'eau restante dans la zéolithe à l'état initial
$p_t$	Masse volumique de l'adsorbat
$t$	Temps
$t_a$	Temps de la phase d'adsorption
$t_{\text{app}}$	Temps d'application des microondes
$t_g$	Temps de la phase de régénération
$T$	Température de la zéolithe au cours de la régénération
$T_0$	Température de l'évaporateur
$T_a$	Température de la zéolithe au cours de l'activation
$T_e$	Température de la zéolithe à l'équilibre
$T_g$	Température de la zéolithe à la fin de la régénération
$W_0$	Volume maximum offert à l'eau
$W_a$	Energie microonde appliquée ou absorbée par l'échantillon
$W_m$	Energie microonde fournie
$W_{\text{th}}$	Energie minimum nécessaire à la régénération de la zéolithe, déterminée théoriquement
$z$	Masse de zéolithe anhydre
$\alpha$	Taux d'avancement
$\theta$	Taux de remplissage instantané
$\theta_e$	Taux de remplissage à l'équilibre

$\theta_i$	Taux de remplissage initial
$\Pi_{11}$	Puissance microonde incidente d'activation
$\Pi_{12}$	Puissance microonde incidente de régénération
$\Pi_{1z}$	Puissance microonde fournie par unité de masse de zéolithe anhydre et par unité de temps (débit de puissance)

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 N. Meisel, *Revue Generale d'Electricite*, 5 (1988) 5.
- 2 R. Bellavoine, *Revue Generale d'Electricite*, 5 (1988) 6.
- 3 B. Lejeune, M.P. Lebras, M. Helies, N. Leroux, A. Drogou et A.M. Simitzis, *Revue Generale d'Electricite*, 5 (1988) 7.
- 4 G. Desgardin, M. Aliouat, L. Mazo et B. Raveau, *Revue Generale d'Electricite*, 5 (1988) 33.
- 5 A. Bouazizi et A. Gourdenne, *Revue Generale d'Electricite*, 5 (1988) 27.
- 6 F.M. Thuillier et H. Julien, *Revue Generale d'Electricite*, 5 (1988) 20.
- 7 M. Lallemand, A. Steinchen-Sanfeld et G. Bertrand, *Revue Generale d'Electricite*, 5 (1988) 14.
- 8 A. Brandt, A. Germain et A.J. Berteaud, *Revue Generale d'Electricite*, 5 (1988) 10.
- 9 A.J. Berteaud, P. Leprince et A. Trion, "Rapport de la mission au Japon de représentants du club microondes E.D.F.", avril 1985.
- 10 A. Germain, Diplôme d'Ingénieur, C.N.A.M., Paris, 1983.
- 11 M.H. Simonot-Grange et F. Belhamidi el Hannouni, *Thermochim. Acta*, 77 (1984) 311.
- 12 M. Ben Chanaa, M. Lallemand, M.H. Simonot-Grange et G. Bertrand, *Thermochim. Acta*, 115 (1987) 517.
- 13 M. Ben Chanaa, M. Lallemand, M.H. Simonot-Grange et G. Bertrand, *Thermochim. Acta*, 152 (1989) 43.
- 14 A.J. Berteaud, Communication personnelle, 1985.
- 15 M.H. Simonot-Grange, F.B. Elhannouni et O.B. Bouillot, *Thermochim. Acta*, 101 (1986) 217.
- 16 J.J. Guilleminot, Thèse de Docteur Ingénieur, Dijon, 1978.
- 17 A. Jerez, E. Ramos, M. Gaitan, M.L. Veiga et C. Pico, *Thermochim. Acta*, 115 (1987) 67.
- 18 B.N.N. Achar, G.W. Brindey et J.H. Sharp, *Proc. Int. Clay Conf.*, Jerusalem, 1 (1966) 67.
- 19 M.H. Simonot-Grange, *J. Chim. Phys.*, 80(5) (1983) 481.
- 20 M.H. Simonot-Grange et J.C. Setier, *J. Chim. Phys.*, 84(4) (1987) 529.
- 21 T. Flora, *Thermochim. Acta*, 79 (1984) 1.
- 22 D.P. Timofeev et O.N. Kvanova, *Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., Division of Chemical Science*, 4 (1966) 642.
- 23 C. Parravano, J.D. Baldeshwieler et M. Boudart, *Science*, 155 (1967) 1535.
- 24 M. Cherreyre, J.M. Thibaut et G. Roussy, *J. Phys.*, 17 (1984) 628.